

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 平2-151677

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 09 J 4/00  
C 08 F 299/00

識別記号  
J B T  
MRM

序内整理番号  
8620-4J  
7445-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 接着剤組成物

⑯ 特 願 昭63-306030  
⑰ 出 願 昭63(1988)12月5日

⑱ 発明者 服 部 憲 和 神奈川県藤沢市湘南台7-15-3 ドミール21-208  
⑲ 発明者 浦 部 素 直 神奈川県横浜市戸塚区保野町1403  
⑳ 発明者 楠 本 紘 士 神奈川県鎌倉市梶原2-8-6  
㉑ 出願人 德山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明細書

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 平均分子量が1万～500万のアルケニル基含有ポリエーテル；0.1～8.0重量%

(b) 有機溶剤；2.0～9.9重量%  
及び

(c) 白金化合物触媒；白金に換算して(a)成分と(b)成分の合計量に対して0.1～10.000μmからなることを特徴とする接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、新規な接着剤組成物に関するものである。

【従来技術及び発明が解決する課題】

自動車、電子産業、あるいは建築、医療などの様々な広い分野において、二つの物体を接着させる場合、接着剤が使用される。近年、

**材料**  
成形等として使用される硬化性組成物も、その硬化体がプラスチックに接着される。こうした硬化性組成物として、ポリエーテルを主体とし、ハイドロシリレーション反応により硬化するものがある。

かかる硬化性組成物としては、例えばアルケニル基含有ポリエーテル、81-1H基を含有するポリオルガノハイドロジエンシロキサン及び白金化合物触媒からなる硬化性組成物等が知られている。ところが、該硬化性組成物は、硬化に際してプラスチックに接着性を有さず該接着も、接着剤を使用しなければならない。これは、プラスチック中にハイドロシリレーション反応に関与するアルケニル基や81-1H基などの官能基がなく、また種類によってはハイドロシリレーション反応を阻害する成分を有しているものもあるからである。

一方、前記硬化性組成物の硬化体とプラスチックの接着は、該硬化性組成物の硬化反応

時に行なわれる場合が多い。従って、上記接着用に用いられる接着剤は、硬化前で流動性のあるペースト状の前記硬化性組成物とプラスチックとの間に介在させ、接着反応が硬化性組成物の硬化と並行して進行するものではなくてはならない。

しかしながら、公知の接着剤は、その大半が本来固体と固体を接着する目的で開発されたものであり、しかもその接着反応も前記硬化性組成物のハイドロシリレーション反応とは無関係に進行するため、上記要求を満足することは出来なかつた。従つて、該接着を強固に行なうことは出来ず、例えば、前記硬化性組成物を歯科用印象材として使用した場合においては、該印象材とプラスチック歯トレーとの接着が不完全にしか行えず、印象材を歯牙から離去する際、印象材が歯トレーから一部剥離したり、力が片寄つてかかり精度が悪くなるなど大きな問題が生じていた。

#### (課題を解決するための手段)

ニル基含有ポリエーテルであつても、平均分子量が1万未満の場合は、溶漬において粘調な場合が多く、被布時に薄くて頑強な固体状の膜層を形成することが出来ず、接着性が得られない。また、該平均分子量が500万を越えるポリエーテルを製造することは、技術上困難である。

本発明に使用する代表的なアルケニル基含有ポリエーテルを示せば、工業的な製造の容易さから、アリルグリシジルエーテル又はアリルグリシジルエーテルとその他の環状エーテルを触媒下で開環重合させたアリルグリシジルエーテルの單独又は共重合体が最も好ましい。上記アリルグリシジルエーテルと共重合させるその他の環状エーテルには、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらの中の1種或いは2種以上を組合せて使用することが出来る。

また、本発明の接着剤組成物において、各

本発明者らは、上記問題点を解決するため脱着研究を直ねた。その結果、アルケニル基含有ポリエーテル、有機溶剤及び白金化合物触媒を特定の割合で配合した接着剤組成物により、前記の目的を達成し得ることを見い出し、本発明を完成するに至つた。

本発明は、

(A) 平均分子量が1万～500万のアルケニル基含有ポリエーテル；0.1～80重量%の有機溶剤；20～99.9重量%及び

(B) 白金化合物触媒；白金に換算して(A)成分と(B)成分の合計量に対して0.1～10000ppmからなることを特徴とする接着剤組成物である。

本発明において、アルケニル基含有ポリエーテルは、平均分子量が1万～500万、好ましくは10万～100万で分子内の何処かにアルケニル基を有するものであれば常に制限されることなく使用される。即ち、アルケ

ニル基含有ポリエーテルであつても、平均分子量が1万未満の場合は、溶漬において粘調な場合が多く、被布時に薄くて頑強な固体状の膜層を形成することが出来ず、接着性が得られない。また、該平均分子量が500万を越えるポリエーテルを製造することは、技術上困難である。

尚、該アルケニル基濃度の上限は、特に設定されるものではないが、前記したアリルグリシジルエーテルの単独開環重合体のアルケニル基濃度が $8.76 \times 10^{-3}$ 当量/%であり、これを越えるポリエーテルを製造することは極めて困難であると思われる。

本発明において、アルケニル基含有ポリエーテルの、組成物中の配合比は、0.1～80重量%である。該成分の配合比が、0.1重量%より少ない場合は、膜層が薄すぎて十分な接着力が得られない。また、該成分の配合比が80重量%を超える場合は、接着剤組成物としたときに粘稠になりすぎて、接着対象物への被布が困難となる。

本発明において有機溶剤は、前記アルケニル基含有ポリエーテルを溶解し、かつ接着す

るプラスチックの表面を溶解もしくは膨潤させる役目を有する。該有機溶剤は、アルケニル基含有ポリエーテル及び白金化合物触媒の組合せに応じて、適宜選択して使用することが出来る。特に好適に使用されるものとしては、塩化水素のハロゲン誘導体、芳香族炭化水素及びエーテル類等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上を組合せて用いることが出来る。

上記有機溶剤のうち代表的なものを例示すれば、塩化水素のハロゲン誘導体類としては、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、プロモホルム、プロモクロロエタン、エチルブロマイド、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジプロモテトラフルオロエタン等、芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等、

中の配合比は、白金に換算してアルケニル基含有ポリエーテルと有機溶剤の合計量に対して0.1 ppm～10000 ppmである。該成分の配合比が、0.1 ppmより少ない場合は、プラスチック中に存在するラジカルや未反応モノマー、アミン類などがハイドロシリレーション反応を閑害し、十分な接着力が得られない。また、該成分の配合比が10000 ppmを超えても多量に加えた効果は得られない。

なお、本発明の接着剤組成物には、その物性、操作性を向上する目的で公知の添加剤を加えることが出来る。かかる添加剤を例示すれば、染料、顔料、香料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機充てん剤等が挙げられる。また、添加剤の添加量は、組成物の接着性を著しく低下させない範囲内であれば特に限定されるものではない。

本発明の接着剤組成物は、ポリエーテルを主体としハイドロシリレーション反応により硬化する硬化性組成物の硬化体をプラスチ

クに強固に接着することが出来る。上記硬化性組成物のうち好適に使用されるものを示せば、アルケニル基を含有するポリエーテルと、S1-H基を分子中に2個以上有する直鎖または分枝状のポリエーテル

本発明において、有機溶剤の組成物中の配合比は、2.0～9.9重量%である。該成分の配合比が2.0重量%より少い場合は、接着剤組成物とした時に粘稠になりすぎて接着対象物への適用が困難となる。また、該成分の配合比が、9.9.9重量%を越える場合は、塗膜が薄すぎて十分な接着力が得られない。

また、本発明において、白金化合物触媒は、ハイドロシリレーション反応に用いられる白金系触媒として広く公知な化合物であり、これらの中から何ら制限されることなく適宜選択して使用できる。好適に使用される代表的なものを例示すれば、塩化白金酸、塩化白金酸とビニル基含有ポリシロキサンとの反応から得られる触体、白金とオレインの触体、白金一リン触体等が挙げられる。

本発明において、白金化合物触媒の組成物

クに強固に接着することが出来る。上記硬化性組成物のうち好適に使用されるものを示せば、アルケニル基を含有するポリエーテルと、S1-H基を分子中に2個以上有する直鎖または分枝状のポリエーテル

(A) S1-H基を1個以上有するポリオルガノシロキサン残基を末端に有し、かつS1-H基を分子中に2個以上有する直鎖または分枝状のポリエーテル

及び

(B) 白金、塩化白金酸及び白金錯体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の触媒よりなる組成物であって、上記(A)のポリエーテル中のS1-H基の量が該組成物中のアルケニル基の量に対して0.5～1.0モル倍となる割合であり、かつ(B)の触媒中の白金原子

が(I)のポリエーテルと(II)のポリエーテルとの合計量に対して0.1 g～5重量%となる割合である硬化性組成物である。

また、上記プラスチックは、有機溶剤に侵されるものであれば何ら制限されることなく接着に供することが出来るが、好適に使用されるものを示せば、アクリル樹脂、メタクリル樹脂及びポリエステル樹脂等が挙げられる。

そして、本発明の接着剤組成物は、該プラスチックの表面に塗布した後、組成物中の有機溶剤を揮散させて塗膜を形成し、次いでその上に硬化反応が始まった直後の前記硬化性組成物を盛りつけ硬化させる簡便な操作により、両者の接着を強固に達成する。

#### (作用)

本発明の接着剤組成物を、プラスチックに塗布した時、該組成物中の有機溶剤がプラスチックの表面を優す。そして、有機溶剤が揮散した後には、プラスチックとアルケニル基含有ポリエーテル及び白金化合物触媒の混合

層が、塗膜として表面に形成される。プラスチックとアルケニル基含有ポリエーテルは、分子と分子の絡み合いによって結合しているので、この塗膜はプラスチック表面から剥がれ落ちることはない。この塗膜に、ハイドロシリレーション反応による硬化が始まった直後の前記硬化性組成物が接触すれば、硬化性組成物中のS1—H基が硬化の進行に並行して塗膜のアルケニル基含有ポリエーテルのアルケニル基と結合し、結果として、硬化性組成物の硬化体とプラスチックは接着する。また、プラスチック中にラジカル、未反応モノマー及びアミンのようなハイドロシリレーション反応を阻害する成分が存在する場合においても、接着剤組成物中に配合された白金化合物触媒の作用によって硬化反応は阻害を受けない。即ち、前記塗膜内は白金化合物触媒の濃度が大過剰となっているため、たとえ反応阻害成分によって一部の触媒が失活したとしても、硬化反応を完結するには十分な量の

触媒が残るからである。

#### (効果)

本発明の接着剤組成物を用いて接着した、前記硬化性組成物の硬化体とプラスチックは、剝がそうとした際に該硬化体の継縫破壊が起こる程に強固に接着している。従って、本発明の接着剤組成物は、該硬化体組成物を印象材として用いる場合等、広い範囲の分野において利用が可能である。特に、歯科用において、前記硬化性組成物からなる印象材とプラスチック製トレーとの接着に用いれば、印象材を歯牙から離す際に、印象材が該トレーから一部剥離したり、力が片寄ってかかるなどの失敗が起こらず程度の高い印象を採取することが可能となる。

#### (実施例)

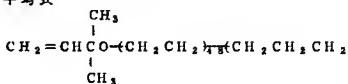
本発明を更に具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

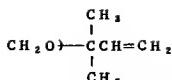
尚、実施例及び比較例の中で示される接着

強度 (kg) の値は、次の方法で測定したものである。即ち、まず19 mm×50 mm×5 mmのプラスチック板の中央部19 mm×19 mmの範囲に接着剤組成物を塗布する10分後に形成された塗膜の上に、硬化が始まった直後の硬化性組成物を盛りつけ、更にこれを、上記と同様の処理で塗膜を形成したプラスチック板ではさんで、厚さ0.5 mmの硬化性組成物を中间層とする試験片を作製する。硬化性組成物が硬化してから約10分後に、引張り試験機 (23°C, 引張り速度10 mm/mm) を用いて2枚のプラスチック板を、該プラスチック板の50 mmの辺にそった逆方向に引っ張り、機器と印象材の結合が破壊した時点の引っ張り強度を記録する。この値を接着強度とする。

尚、上記測定に用いた硬化性組成物は、次の組成のものである。

#### ○ 平均式

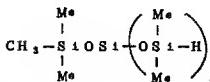
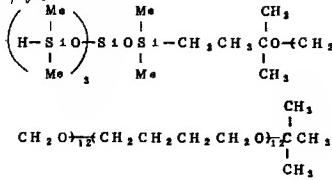




で示されるアルケニル基含有ポリエーテル

9.2.4.4 重量部

・平均式



で示される  $\text{Si}-\text{H}$  基含有ポリエーテル 7.5  
重量部

・塗化白金膜と 1, 3-ジビニル-1, 1,  
3, 3-ナトトラメチルジシロキサンとの反応  
から得られる錯体

(白金含有量 3.3 重量%) 0.06 重量部

・石英粉末

100 重量部

また、上記測定に際し、プラスチック板は、  
アクリル樹脂（商品名 オスロン 100， 而  
至樹脂工業製）とポリエスチル樹脂（商品  
名 ヒートフォーム， 松風樹脂）の 2 種類を  
用意し、それぞれの種類について試験した。  
実施例 1～8、比較例 1

表 1 中に示された構造、アルケニル基濃度  
及び平均分子量を有するアルケニル基含有ポ  
リエーテル 1 重量%，ジクロロメタン 9.897  
重量%，塗化白金膜と (1, 3-ジビニル-  
1, 1, 3, 3-ナトトラメチルジシロキサン)  
との反応から得られる (白金含有量 3.3 重量  
%) 0.03 重量% (白金に換算してアルケニ  
ル基含有ポリエーテルと有機溶剤の合計量に  
対して 10.0 ppm) を混合して製造した接着剤  
組成物の接着強度を測定した。その結果を第  
1 表に示す。

但し、表中で使用される略称の定義は次の  
通りである。

A G E . . . アリルグリシンジルエーテル, E  
O . . . エチレンオキサイド, P O . . . ブ  
ロピレンオキサイド, E C H . . . エピクロ  
ルヒドリン, T H F . . . テトラヒドロフリ  
ン,

## 第 1 表

	ポアルケニル基含有ポリエーテル 構 築	被着体		アクリル樹脂		ポリエステル樹脂	
		アルケニル基濃度 (当量/g)	平均分子量 (万)	接着強度 (kg)	破壊面 性状	接着強度 (kg)	破壊面 性状
実施例 1	AGE單独合体	$8.76 \times 10^{-3}$	1.0	2.0.7	凝聚破壊	2.0.5	凝聚破壊
実施例 2	AGE+EO (2.5重量% : 7.5重量% ) 共重合体	$2.23 \times 10^{-3}$	5.0.0	2.0.5	-	2.0.7	-
実施例 3	AGE+PO (0.1重量% : 9.9重量%)	$0.1 \times 10^{-4}$	6	2.0.8	-	2.0.6	-
実施例 4	AGE+ECH (1重量% : 9.9重量%)	$0.9 \times 10^{-4}$	8.0	2.0.8	-	2.0.8	-
実施例 5	AGE+THF (4重量% : 9.6重量%)	$0.36 \times 10^{-3}$	1	2.0.6	-	2.0.7	-
実施例 6	AGE+EO+ECH (6重量% : 4.7重量% : 4.7重量%)	$0.52 \times 10^{-3}$	2.0.0	2.0.9	-	2.0.7	-
実施例 7	AGE+PO+ECH (5重量% : 4.7.5重量% : 4.7.5重量%)	$0.44 \times 10^{-3}$	3.0	2.0.8	-	2.0.6	-
実施例 8	AGE+PO (0.0.6重量% : 9.9.9重量%)	$0.5 \times 10^{-5}$	3.0	1.0.2	一部凝聚破壊	0.0	一部凝聚破壊
比較例 1	AGE+PO (5重量% : 9.5重量%)	$0.44 \times 10^{-3}$	0.6	2.7	界面剝離	3.3	界面剝離

## 実施例 9 ~ 27 , 比較例 2 ~ 3

実施例 4 と同じアルケニル基含有ポリエーテル (9.9.9.7 - [(有機溶剤の重量%)] 重量%、第 2 表中に示された種類及び重量%の有機溶剤、実施例 1 ~ 8 と同じ白金化合物錯体 0.0.3 重量%を混合して調合した接着剤組成物の接着強度を測定した。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

被接着体	着 着 剤	重 量 %	アクリル樹脂		被接着面 形状 (kg)	被接着面 形状 (kg)	被接着面 形状 (kg)	被接着面 形状 (kg)
			接着力度 (kg)	状 态				
実験例9	クロロアルム	8.0	- 0.3	高強度	2.0	4	高強度	2.0
実験例10	1,2-ジクロロエタン	2.0	2.0	7	-	2.0	7	-
実験例11	1,1,1-トリクロロエタン	3.0	2.0	6	-	2.0	7	-
実験例12	トリクロロエチレン	4.0	2.0	6	-	2.0	6	-
実験例13	1,1,2-ナトロクロロエタン	9.0	2.0	6	-	2.0	5	-
実験例14	テトラクロロエチレン	9.8	2.0	7	-	2.0	8	-
実験例15	プロモカルム	8.0	2.0	9	-	2.0	3	-
実験例16	プロモクロロエタン	8.0	2.0	5	-	2.0	3	-
実験例17	エチルブロマイド	8.0	2.0	5	-	2.0	4	-
実験例18	テトラクロロジフルオロエタン	2.0	2.0	7	-	0.0	9	-
実験例19	トリクロロフルオロエタン	2.0	2.0	8	-	2.0	8	-
実験例20	ジフルオロトライフルオロエタン	5.0	2.0	8	-	2.0	7	-
実験例21	ベンゼン	9.9	2.0	8	-	2.0	7	-
実験例22	トルエン	9.9	2.0	4	-	2.0	1	-
実験例23	キシレン	9.9	1.9	2	-	1.8	7	-
実験例24	ジエチルエーテル	9.0	2.0	7	-	2.0	5	-
実験例25	トリヒドロアラン	9.0	2.0	6	-	2.0	8	-
実験例26	ジオキサン	9.9	2.0	8	-	2.0	7	-
実験例27	ジクロロメタン+トルエン (1:1)	9.9	2.0	9	-	2.0	6	-
比較例2	ジクロロメタン	1.5	-	-	1.0	5	-	1.1
比較例3	ジクロロメタン	9.9	9.5	1.1	1.3	3	-	-

(203)

## 実施例 26 ～ 31, 比較例 4

実施例 3 と同じアルケニル基含有ポリエーテル 1 重量 %、ベンゼン (9.9-(白金化合物触媒の重量 %)) 重量 %、第 3 表中に示された留頭及び重量 % の白金化合物触媒を混合して製造した接着剤組成物の接着強度を測定した。その結果を第 3 表に合わせて示す。

第 3 表

	被着体			アクリル樹脂	ポリエスチル樹脂		
	白金化合物触媒	重量%	白金量(gm)	接着強度(kg)	被着面性状	接着強度(kg)	被着面性状
実施例28	塩化白金銀	0.27	1.000	2.0.2	銀無被着	2.0.4	銀無被着
実施例29	ナトラキス(トリフェニルホスファイト)白金	0.3	5.00	2.0.4	#	2.0.3	#
実施例30	白金とエチレンとの組体	$6 \times 10^{-3}$	5.0	2.0.8	#	2.0.7	#
実施例31	実施例1と同じ	$2 \times 10^{-6}$	0.1	1.8.8	#	1.8.2	#
比較例4	#	$3 \times 10^{-7}$	0.01	3.8	界面剥離	3.2	界面剥離

## 比較例5

接着剤組成物を塗布せずに、同様の接着強度測定を行なった結果、アクリル樹脂板がアクリル樹脂の時2.7kg、ポリエスチル樹脂の時3.8kgであった。被着面の性状はどちらも界面剥離であった。

特許出願人  
徳山青連株式会社

## 手 続 補 正 書

平成1年4月22日

特許庁長官 吉田文毅

## 1. 事件の表示

特願昭63-306030号

## 2. 発明の名称

接着剤組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 (518) 徳山青連株式会社

代表者 尾上康治

## 4. 補正命令の日付 自発

## 5. 補正により増加する発明の数 なし

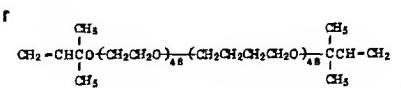
## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

特許庁

- (1) 明細書第2頁10行目、「知られている。ところが」を次の様に訂正する。  
『知られている(特公昭61-55538号公報)。また、更にその硬化体の物性改良を目指して、アルケニル基含有ポリエーテル、81-日基を含有するポリエーテル及び白金化合物触媒からなる硬化性組成物が開発されている。
- ところが』
- (2) 同第2頁12行目、「有さず」を「接着力」を「有さず、接着も接着力」に訂正する。
- (3) 同第2頁最終行目、「該」を「ポリエーテルを主体とし、ハイドロシリレーション反応により硬化する」に訂正する。
- (4) 同第5頁12行目、「触媒下」を「触媒存在下」に訂正する。
- (5) 同第5頁13行目、「単独又は」を「単独重合体又は」に訂正する。
- (6) 同第6頁4行目、「当量/8」を「当量/」
- (7) 同第8頁7行目、「粘糊」を「粘稠」に訂正する。
- (8) 同第9頁下から2行目、「ハイドロシリレーション」を「ハイドロシリレーション」に訂正する。
- (9) 同第10頁下から3行目、「裏」を「量」に訂正する。
- (10) 同第13頁7行目、「硬化性組成物」を「硬化性組成物」に訂正する。
- (11) 同第13頁10行目、「硬化組成物」を「硬化性組成物」に訂正する。
- (12) 同第14頁最終行～第15頁1行目。  
「 $\text{CH}_2=\text{CH} \cdots \cdots \cdots \text{CH}=\text{CH}_2$ 」を次の様に訂正する。



- (13) 同第15頁2行目、「アルケニル基」を「アルケニル基」に訂正する。
- (14) 同第16頁8行目、「表1」を「第1表」に訂正する。
- (15) 同第18頁第1表最上段、「ポアルケニル基含有ポリエーテル」を「アルケニル基含有ポリエーテル」に訂正する。
- (16) 同第21頁最終行目、「合わせて」を削除する。

以 上